

3P054

顕微過渡吸収分光法による光触媒 BiVO_4 の 雰囲気下キャリアダイナミクス

(京都大院・理¹、東理大・理²) 藪田光教¹、○則岡慎平¹、Jia Qingxin²、渡邊一也¹、
工藤昭彦²、杉本敏樹¹、松本吉泰¹

Environmental Effects on Carrier Dynamics of Photocatalyst BiVO_4 Studied with Transient Absorption Microscopy

(Kyoto U.¹, Tokyo U. of Science²) Mitsunori Yabuta¹, ○Shinpei Norioka¹, Jia Qingxin²,
Kazuya Watanabe¹, Akihiko Kudo², Toshiki Sugimoto¹, Yoshiyasu Matsumoto¹

【序】 太陽光によって水を分解し、水素と酸素を発生する水分解光触媒はエネルギー問題を解決する有望な方法として注目されている。水の完全分解を一種類の光触媒に担わせる方法に加えて、近年、水の酸化と還元で異なる光触媒を利用し、両者を水溶液内の酸化還元対で結合し、可視光による水分解反応を実現する Z スキーム法が開発されている[1]。また、Z スキーム法では、二種の光触媒を物理的に接触させた複合体により水分解反応を行なう研究も進んでいる[2]。このような Z スキーム法による水分解反応の機構を解明するには、これを構成する個々の光触媒のみならず、この複合体における励起キャリアのダイナミクスの知見を得ることがまず重要である。

一方、粉末光触媒粒子はさまざまな面方位を持つ表面を有するが酸化・還元反応がそれぞれ異なる面で起こることが知られている[3]。この反応の空間不均一性は、逆反応やキャリア再結合を防ぐために重要である。したがって、光触媒による不均一水分解反応を議論する上で、単一粒子に注目し、そこでの電荷ダイナミクスや反応の面方位依存性などの微視的な観点からの研究は極めて重要である。しかし、従来の分光的な研究では、粉末試料全体を対象とするものが大多数であり、単粒子に着目した微視的な研究はまだ数少ない。

そこで本研究では、光触媒単粒子について、光学顕微鏡を用いた顕微過渡吸収分光を行い、キャリアダイナミクスの空間依存性について調べた。サンプルには、Z スキーム型水分解光触媒系において、酸素発生光触媒として用いられる BiVO_4 粉末を用いた。また、Z スキームにおいて BiVO_4 と組み合わせて使用される水素発生光触媒 $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ との会合による BiVO_4 中のキャリアダイナミクスの変化についても測定した。

【実験】 装置の概要を図 1 に示す。ポンプ光には 527 nm ナノ秒パルスレーザーを使用し、注目する BiVO_4 単粒子、および $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ との複合体単粒子全体を励起した。プローブ光は 633 nm CW レーザー光を使用し、100 倍の対物レンズで集光し、その散乱光を検出することにより過渡吸収の減

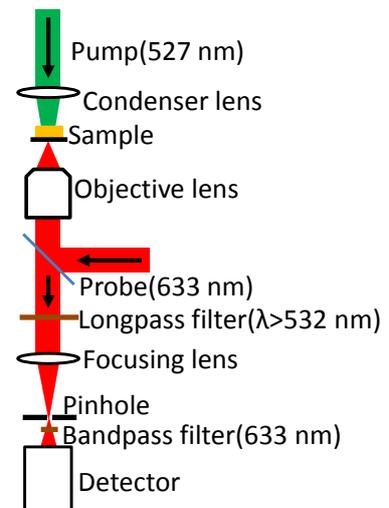


図 1: 装置概要図

衰曲線を測定した。共焦点光学系を用いることで、 BiVO_4 粒子中における約 $1 \mu\text{m}^2$ 領域の過渡吸収情報を局所的に得られる。そこで、単粒子試料を移動させながら測定した過渡吸収結果から、各遅延時間における粒子中のキャリア濃度をマッピングした。

【結果と考察】 本実験で用いた 633 nm の吸収は光励起により生成された表面ホールに帰属される[4]。図 2 に実験に使用したサンプルの透過像と、遅延時間 $0\sim 3 \mu\text{s}$, $20\sim 23 \mu\text{s}$ におけるホール濃度の空間分布、及び、代表的な縁部分と中心部分の過渡吸収の時間プロファイルを示す。

BiVO_4 のみの単粒子では $15 \mu\text{s}$ 以下の時定数でホールは減衰し、その時間プロファイルは粒子全体にわたってほとんど変化は見られなかった。これに対して $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ との複合粒子では、図 2 に示すとおり BiVO_4 粒子の粒子縁部分のホールの寿命は中心部に比べて著しく長くなっており、 $100 \mu\text{s}$ 程度の長寿命成分をもつ。これはポンプ光によって BiVO_4 中に生成した電子の一部が $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ へ移動し、 BiVO_4 中のホールとの再結合が阻害されホールの寿命が変化したためと考えられる。また、図 2(e) に示したホール濃度の不均一な空間分布は BiVO_4 粒子内の電荷輸送が再結合速度に比べて遅いことも意味している。発表では、 Ru/SrTiO_3 の付着によるキャリアダイナミクスにより詳細な結果と考察について議論する。

【参考文献】

- [1] K. Sayama et al., Chem. Commun., **23**, 2416 (2001).
- [2] K. Sasaki et al., J. Phys. Chem. C., **113**, 17536 (2009).
- [3] R. Li et al., Nat. Commun. **4**, 1432 (2013).
- [4] N. Aiga et al., J. Phys. Chem. C., **117**, 9881 (2013).

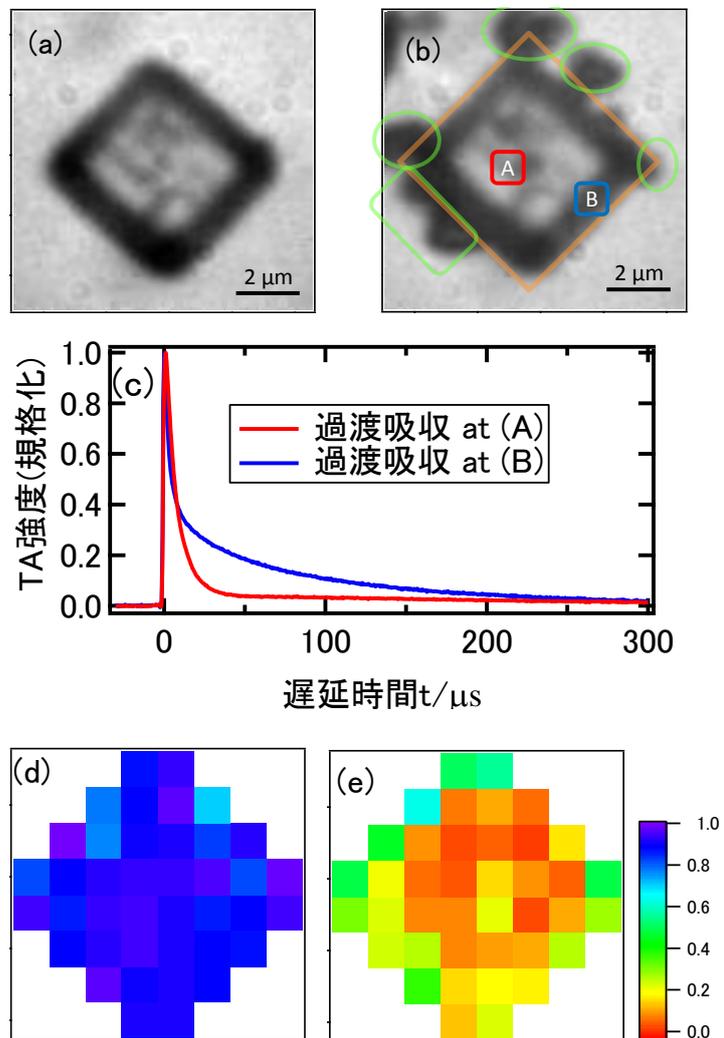


図 2: BiVO_4 と $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ との複合単一粒子における過渡吸収の減衰曲線とホール濃度の空間マッピング。(a) BiVO_4 のみ、(b) $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ が付着した BiVO_4 複合単一粒子 (橙枠内が過渡吸収測定領域、緑枠内が $\text{Ru/SrTiO}_3\text{:Rh}$ 粒子)、(c) 代表的な点(A,B)での過渡吸収減衰曲線、(d),(e) それぞれ励起パルスからの遅延時間 $0\sim 3 \mu\text{s}$, $20\sim 23 \mu\text{s}$ でのホール濃度の空間分布